

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-58237

(P2000-58237A)

(43) 公開日 平成12年2月25日 (2000. 2. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チーマート* (参考)
H 0 5 B 3/20	3 2 8	H 0 5 B 3/20	3 2 8
G 0 1 N 27/409		3/12	A
H 0 5 B 3/12		3/14	B
3/14		G 0 1 N 27/58	B

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-68394

(22) 出願日 平成11年3月15日 (1999. 3. 15)

(31) 優先権主張番号 特願平10-173960

(32) 優先日 平成10年6月5日 (1998. 6. 5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004547
日本特殊陶業株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72) 発明者 野田 芳朗
名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(72) 発明者 青山 俊彦
名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

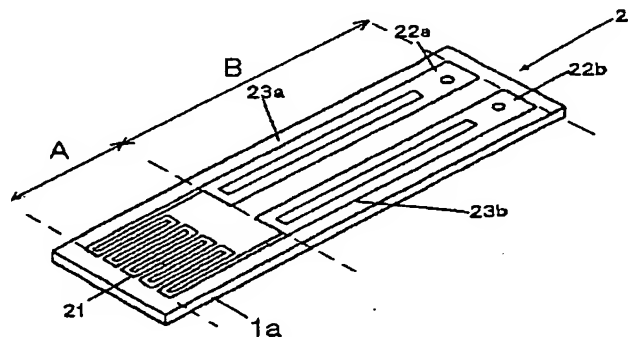
(74) 代理人 100094190
弁理士 小島 清路

(54) 【発明の名称】 セラミックヒータ及びそれを用いた酸素センサ

(57) 【要約】

【課題】 短時間で所定温度に到達し、且つ発熱抵抗体とセラミック基体との密着性が高く、耐久性に優れるセラミックヒータ及びこのヒータを用いた酸素センサを提供する。

【解決手段】 発熱抵抗体の、発熱部とリード部との電気抵抗の比率を特定したセラミックヒータを得る。このセラミックヒータは、アルミナを主成分とするセラミック基体と、タングステンのみからなる発熱抵抗体、或いは3～30重量部のアルミナ及び10～40重量部のレニウムのうちの少なくとも一方と、タングステン及びモリブデンのうちの少なくとも一方とからなる発熱抵抗体とを備える。また、特に、リード部にスリットを設ける及び／又はリード部を構成する成分を変化させる等の手段によって、上記の電気抵抗の比率を調整するとともに、発熱抵抗体を挟持するセラミック基体の密着性を高めることができる。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック基体と、該セラミック基体に配設される発熱抵抗体とを備えるセラミックヒータにおいて、該発熱抵抗体は発熱部とリード部とを有し、該発熱部と該リード部の常温における電気抵抗の合計を100%とした場合に、該発熱部の電気抵抗が55～95%の寄与であることを特徴とするセラミックヒータ。

【請求項2】 上記発熱部の電気抵抗が55～80%の寄与である請求項1記載のセラミックヒータ。

【請求項3】 上記発熱部の電気抵抗が70～95%の寄与である請求項1記載のセラミックヒータ。

【請求項4】 上記発熱抵抗体は白金からなる請求項1記載のセラミックヒータ。

【請求項5】 上記発熱抵抗体は白金及び上記セラミック基体を構成する成分からなる請求項1記載のセラミックヒータ。

【請求項6】 上記発熱抵抗体はタングステンからなる請求項1記載のセラミックヒータ。

【請求項7】 上記発熱抵抗体は、アルミナと、タングステン及びモリブデンのうちの少なくとも一方を含み、該発熱抵抗体を100重量部とした場合に、該アルミナは3～30重量部である請求項1記載のセラミックヒータ。

【請求項8】 上記発熱抵抗体は、更に、レニウムを含有し、該レニウムは5～40重量部である請求項7記載のセラミックヒータ。

【請求項9】 上記発熱抵抗体のリード部は、レニウムを含有しない請求項8記載のセラミックヒータ。

【請求項10】 請求項1記載のセラミックヒータを備えることを特徴とする酸素センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミックヒータ及びそれを用いた酸素センサに関する。更に詳しくは、本発明は、発熱抵抗体の発熱部とリード部との電気抵抗の比率を特定したセラミックヒータ、及びそれを用いた酸素センサに関する。本発明のセラミックヒータは、特に、自動車用酸素センサに用いられるヒータとして有用である。また、内燃機関用等のグローシステム、半導体加熱用セラミックヒータ及び石油ファンヒータ等に使用される石油気化用熱源などとして使用することもできる。

【0002】

【従来の技術】セラミックヒータは、一般に、加圧成形、押出成形等によって得られる平板或いは円筒など、所望の形状のセラミック基材の表面に、タングステン、モリブデン、白金等、融点の高い金属を含むペーストを厚膜印刷して発熱抵抗体パターンを形成し、これに他のセラミック基材を積層し、これらを一体に焼成することにより製造されている。セラミック基材を構成する主成

分としてアルミナ、高融点金属としてタングステンをを用い、一体に焼成して得られるセラミックヒータがその代表例である。このセラミックヒータは高温において安定であるため、従来より、例えば、自動車用酸素センサ或いは内燃機関用グロープラグ等、高温に晒される用途において使用されている。

【0003】しかし、自動車用酸素センサでは、このところの排気ガス規制の強化によって、エンジン始動後、酸素センサが速やかに作動することが求められており、酸素センサを急速に加熱して、作動温度にまで速やかに昇温させなければならない。そのため、昇温速度の大きいヒータを使用する必要がある。また、長時間に渡って高温に晒される過酷な環境において使用される自動車用酸素センサでは、用いられるヒータには、従来のものに比べて格段に優れた耐久性をも併せ有することが必要とされている。

【0004】安定した性能のセラミックヒータとして、特開平9-52784号公報には、レニウムを含む発熱抵抗体を備えるセラミックヒータが開示されている。このヒータでは、レニウムを配合することにより、容易に昇温させることができるとともに、安定した性能が得られている。また、長期間の使用によっても性能低下の少ない耐久性の高いヒータとして、特開平8-315967号公報には、発熱抵抗体にアルミナ成分を含有させたセラミックヒータが開示されている。このヒータでは、アルミナからなる基体と発熱抵抗体との密着性を高め、これらの剥離を防止することにより耐久性を向上させている。更に、特開平5-34313号公報には、部位によって異なる抵抗温度係数とした発熱抵抗体を備えるセラミックヒータが開示されている。このヒータでは、電圧の印加直後の温度上昇が早く、且つ付加回路を設け

ことなく一定温度を維持させている。

【0005】しかし、特開平9-52784号公報に記載されたレニウムを含む発熱抵抗体を備えるセラミックヒータでは、このヒータが所定温度にまで昇温した後、その温度で定常状態を保つことについては特に考慮はされていない。そのため、温度を所定の範囲に保つための制御回路等を必要とする場合もあり得る。また、特開平8-315967号公報に記載された発熱抵抗体にアルミナ成分を含有させたセラミックヒータでは、発熱抵抗体のリード部の電気抵抗が高いため、発熱部の昇温速度が小さく、また、リード部においても多少の発熱がみられることがある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決するものであり、発熱抵抗体のリード部の形状を特定し、発熱部の抵抗の比率を調整することにより、昇温速度が大きく、且つ所定の温度に到達後は、その温度が保たれるセラミックヒータを提供することを目的とする。また、本発明は、発熱抵抗体の組成を特定し、発

(3)

3

熱抵抗体を挟持するセラミック基体の密着性を向上させることにより、耐久性の高いセラミックヒータを提供することを目的とする。更に、本発明は、これらのセラミックヒータを用いた酸素センサを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】第1発明のセラミックヒータは、セラミック基体と、該セラミック基体に配設される発熱抵抗体とを備えるセラミックヒータにおいて、該発熱抵抗体は発熱部とリード部とを有し、該発熱部と該リード部の常温における電気抵抗の合計を100%とした場合に、該発熱部の電気抵抗が55~95%の寄与であることを特徴とする。

【0008】上記「セラミック基体」は、耐熱性が高く、高温においても高い強度を有するものを使用することが好ましい。セラミック基体は、その間に発熱抵抗体を配設し、外気から遮断することにより、発熱抵抗体の酸化及び劣化等を防止する。このようなセラミック基体としては、通常、アルミナを使用する。この他ムライト及びスピネル等であってもよい。更に、これらのセラミック基体には他の元素が含有されていてもよい。アルミナを主成分とするセラミック基体の場合、特に、セラミック基体全体を100重量部（以下、単に部という。）とした場合に、80部以上（より好ましくは85部以上、更に好ましくは91部以上）のアルミナを含有することが好ましい。このセラミック基体は焼結性及び耐久性に優れる。また、このセラミック基体は、周期表における4族、5族及び6族の元素及びそれらの酸化物を含有することができる。

【0009】このセラミック基体には、焼結し易いように添加された焼結助剤成分を含有していてもよい。この焼結助剤としては焼成されてセラミック基体となる未焼成体に一般に混合されるものを用いることができる。例えば、 SiO_2 、 CaO 、 MgO 及び加熱によってこれらの酸化物を生成する CaCO_3 、 MgCO_3 等を使用することができる。この他、 Y_2O_3 或いは希土類元素の酸化物等を挙げることでもできる。

【0010】上記「発熱抵抗体」は、焼成することによりセラミック基体となる未焼成体に厚膜印刷等により、主にタングステン、モリブデン及び白金等を含む導電ペーストにより焼成して発熱抵抗体となる所定の形状のパターンを印刷し、これらを一体に焼成することにより形成することができる。また、これらの成分にロジウム等を混合して用いることもできる。尚、これらのタングステン、モリブデン、白金及びロジウム等は単独で用いることもできる。白金及びロジウムを単独で用いることで、抵抗特性を向上させることができる。

【0011】この発熱抵抗体は「発熱部」及び「リード部」を有する。本発明における発熱抵抗体は、例えば、図1乃至3に示されるような形状とすることができる。

4

各図におけるAは発熱部であり、Bはリード部である。但し、これらの発熱部及びリード部の形状はこの図に限定されるものではない。この発熱部及びリード部は、その形状及び成分等を変化させることにより、発熱抵抗体における各部の寄与する電気抵抗の比率を調整することができる。

【0012】また、「電気抵抗」は、第1発明のように「常温」において、大気下で測定するものとする。この常温とは18~30℃（特に20~25℃）であるとする。また、その測定はミリオームハイテスターにより行うものとする。この電気抵抗は、上記のように発熱部及びリード部の成分及び形状等により異なるため、通常、発熱部及びリード部を上記条件により測定した場合の最大の抵抗値を各々の電気抵抗とする。即ち、例えば、長さ方向及び幅方向において、電気抵抗の測定値が異なる場合は、より大きい抵抗値をこの電気抵抗とする。

【0013】発熱部及びリード部の全電気抵抗の合計を100%とした場合に、発熱部の電気抵抗は55~95%の寄与であり、60~93%の寄与とすることが好ましく、68~90%の寄与とすることがより好ましい。この発熱部の電気抵抗が55%未満であると、発熱部の昇温速度が小さく、自動車用酸素センサの用途においては使用することができない。また、リード部が過度に発熱することもあるため好ましくない。一方、発熱部の電気抵抗の比率が95%を越える場合は、昇温速度は大きいものの、過度な発熱によりヒータの耐久性が低下することがある。また、この過度な温度の上昇を防止するために、他の特定の手段乃至装置等を必要とすることがある。

【0014】本第1発明の発熱部及びリード部の電気抵抗の比率は、特に、リード部の形状を変化させることにより容易に調整することができる。即ち、第2発明のように、リード部の形状を変化させ、リード部の電気抵抗を大きくすることにより、発熱部の電気抵抗は55~80%（より好ましくは53~77%、更に好ましくは50~75%）の寄与とすることができる。このリード部の形状によりその電気抵抗を大きくするためには、例えば、図1のように、リード部にスリットを設け、電流が通過する断面積を小さくすることにより行うことができる。この部位は、図に示すような長方形だけでなく、円形状、三角形状等のような形状であってもよい。また、リード部の長さを変化させることによっても電気抵抗は大きくすることができる。このように、リード部が、電気抵抗の大きい形状であることにより、発熱部の電気抵抗の比率は小さくなり、発熱部の耐久性を向上させることができる。従って、このような発熱抵抗体を備えるセラミックヒータは、長期に渡り安定した性能を発揮することができる。

【0015】更に、リード部にスリット等を設けることにより、リード部により基体を覆わない部分を多く生じ

(4)

5

る。この場合スリット等の部分において、このリード部を挟持させ密着させるセラミック基体同士が直接接触するため、セラミック基体同士の密着性を大きく向上させることができる。このスリット等は、リード部全面に均等に設けることが好ましい。これによりリード部近傍のセラミック基体の密着性を全面に渡ってより向上させることができる。

【0016】また、第3発明のように、リード部の形状を変化させることにより、発熱部の電気抵抗の比率を70~95% (より好ましくは77~93%、更に好ましくは75~90%) の寄与とすることができる。このような電気抵抗の小さい形状であるリード部は、例えば、図2のようにその全面を抵抗体によって形成し、電流の通過する断面積を大きくすることにより形成することができる。この他、リード部の長さ等によってもこの電気抵抗は調整することができる。このように発熱部の電気抵抗の比率を高くすることにより、セラミックヒータの温度を速やかに昇温させることができる。尚、これら第2及び第3発明のようにリード部の形状を変化させるだけでなく、発熱部の形状を同様にして変化させることにより、発熱部の抵抗値を大きく又は小さくすることができる。これによりリード部に対して相対的に発熱部の電気抵抗の比率を変化させ、上記の好ましい電気抵抗の比率とすることができる。

【0017】このような発熱抵抗体は、第4発明のように白金により形成することができる。このセラミックヒータは、耐熱性が高く、速やかに昇温し、且つ優れた耐久性を有する。更に、この発熱抵抗体は、第5発明のように白金及びセラミック基体を構成する成分から形成することができる。発熱抵抗体の含有するセラミック基体を構成する成分は、発熱抵抗体全体を100部とした場合に、1~30部 (より好ましくは3~20部) 含有させることが好ましい。この発熱抵抗体を構成する成分の含有量が1部未満であるとセラミック基体と発熱抵抗体との密着性が十分に向上しないことがある。また、30部を超えると発熱抵抗体の強度が低下し易く、ヒータの耐久性が不十分となることがあるため好ましくない。

【0018】また、この発熱抵抗体は、第6発明のように、タングステンによって形成することができる。このセラミックヒータも、同様に優れた特性を有する。更に、第7発明のように、アルミナと、タングステン及びモリブデンのうちの少なくとも一方を含み、発熱抵抗体を100部とした場合に、アルミナが3~30部である発熱抵抗体とすることもできる。タングステン及び/又はモリブデンを使用することで、耐熱性がより向上する。このセラミックヒータも、同様に優れた特性を有する。

【0019】また、第8発明のように、更に、レニウムを含有し、その含有量が5~40部である発熱抵抗体とすることができる。レニウムはタングステン等比べて

6

常温での抵抗率が小さく、抵抗温度係数も小さいため、温度が高くなっても電気抵抗が大きく上昇することがない。従って、適量のレニウムを含有させることにより、昇温速度が大きく、且つ突入電流が抑えられ、所定温度を越えて過度に昇温することのないセラミックヒータとすることができる。

【0020】更に、タングステン、モリブデン等はアルミナとの熱膨張率が大きく異なるため、接合強度及び発熱抵抗体の性能の安定性において必ずしも好ましくない場合があるが、レニウムを併存させることにより、接合強度を向上させ、発熱抵抗体の性能を安定化させることができる。このレニウムの含有量は8~35部であることがより好ましく、10~30部であることが特に好ましい。この含有量が5部未満であると、突入電流を十分に抑えることができず、40部を超える場合は、発熱抵抗体の緻密度が低下する。

【0021】発熱抵抗体のリード部及び発熱部の電気抵抗は、前記第2又は第3発明のように、リード部及び発熱部の形状を変化させることによってこれらの電気抵抗の比率を調整するだけでなく、更に、これら発熱抵抗体を形成する材料及びこの材料を構成する成分等によってもこの比率を変化させることができる。即ち、例えば、第9発明のように、発熱部はレニウムを含有し、リード部はレニウムを含有しない発熱抵抗体とすることができる。これは、レニウムを含有しないことで、リード部の抵抗が大きくなるため、高温時にリード部が電力を消費し、発熱部の飽和温度を抑制することができ、セラミックヒータを適度な温度に保持しやすいためである。

【0022】この他、発熱部及びリード部の電気抵抗の比率を調整するには、例えば、(1) 発熱部をタングステンから形成し、リード部をタングステン及びモリブデンから形成する、(2) 発熱部をタングステン及びモリブデンから形成し、リード部をタングステン、モリブデン及びアルミナから形成する、(3) 発熱部をタングステン及びアルミナから形成し、リード部をタングステン及びモリブデンから形成する、(4) 発熱部をタングステン及びレニウムから形成し、リード部をタングステン及びモリブデンから形成する、(5) 発熱部をタングステン、レニウム及びアルミナから形成し、リード部をタングステン、モリブデン及びアルミナから形成する等、種々の組み合わせにより調整することができる。

【0023】このような第1乃至第9発明のセラミックヒータにおける発熱抵抗体を構成する発熱部及びリード部は、所定の成分を含有するペーストを調製し、これを厚膜印刷法等により、所定のパターンを有する形状に印刷し、焼成することにより形成することができる。このペーストはタングステン、モリブデン、白金、レニウム及びアルミナ等の各粉末を所定量混合し、所定の操作を行うことで調製することができる。タングステン及びモリブデンは平均粒径0.4~2.5 μm (より好ましく

(5)

7

は0.6~2.0 μ m)の粉末を、レニウムは平均粒径0.4~5 μ m(より好ましくは1.0~4.0 μ m)の粉末を、アルミナは平均粒径0.1~2.5 μ m(より好ましくは0.5~2.0 μ m)の粉末を使用することが好ましい。平均粒径が下限値未満の各粉末は、ペーストを調製する際に飛散し易く、取り扱い難いことがある。また、上限値を超えた各粉末はペーストを調製する際に混合しにくく、焼成された後の発熱抵抗体の抵抗値が均一になりにくい。ため好ましくない。

【0024】また、各々異なる成分からなる発熱部及びリード部を形成する場合は、例えば、2種類のペーストで、焼成されて発熱部となる部分及び焼成されてリード部となる部分を印刷し、焼成することで形成することができる。但し、焼成した後に発熱部とリード部とが重なる部分は、予め、その長さが0.1~1mmの範囲となるように、ペーストを印刷することが好ましい。この長さが0.1mm未満であると、十分に電流を導通させることができない場合があり好ましくない。また、この長さが1mmを超えると、この重ね合わせたことによる厚みの大きな部分が長くなり、発熱抵抗体全体を挟持する基体との間の密着性が不十分となる場合があるため好ましくない。

【0025】本発明のセラミックヒータはどのような形状であってもよいが、通常、以下に示す3種類とすることができる。(1)図4に示すように、碍管3に巻着させることにより、その外形が丸棒状となる丸棒型セラミックヒータ、(2)図4において碍管3を使用せず、その外形が平板状となる平板型セラミックヒータ、(3)固体電解質層を備える基板からなり、通常、厚膜型酸素センサ素子と称せられる素子の基板内に埋設される一体型セラミックヒータ、である。尚、(1)及び(2)のセラミックヒータは図5に示すように有底円筒状の酸素センサ素子の固体電解質体に挿入され、更に、図6に示すようにプロテクタに挿入され、使用される。(3)のセラミックヒータは、厚膜型酸素センサ素子に埋設されているため、この厚膜型酸素センサ素子を、図7に示すようなプロテクタ内に挿入し、使用される。

【0026】このうち、丸棒型セラミックヒータ及び平板型セラミックヒータでは、図4に示すセラミック基体1bとなるグリーンシートに、発熱抵抗体2となるヒータパターンを印刷する際に、グリーンシートの4辺の端部から0.2mm以上(より好ましくは1mm以上、更に好ましくは5mm以上)中心部寄りに印刷することが好ましい。これにより基体1a、1bからの発熱抵抗体2のはみ出しを防止することができる。

【0027】また、丸棒型セラミックヒータで使用する碍管3の端部は面取り加工が施され、特に丸味が付けられていることが好ましく、その曲面の半径は0.2mm以上とすることが好ましい。これによりセラミックヒータを図5に示すように、固体電解質体内に挿入する際

8

に、碍管の端部が固体電解質体の内壁面との接触により欠けることを防止することができる。更に、この碍管は、通常、押出成形法により成形するため、中実体よりも押し出し易い管状体であることが好ましい。管状体であることにより、加工の際に成形体に加わる力が分散され易く、密度のばらつきの少ない均質な管状の成形体を得られる。また、この管状体の中空部の直径は、碍管の直径の10~40%であることが好ましい。この中空部の直径の割合が10%未満であると、押出成型時に中空部を形成するために挿入されているピンが抜けにくくなり、過度の力でこのピンを抜いた場合、成形体に割れを生じることがある。また、この中空部の直径の割合が40%を超えると、成形体の成形壁が薄くなり、強度が十分でなくなることがあり好ましくない。

【0028】また、発熱抵抗体となるヒータパターンを印刷し、積層したグリーンシートを碍管に巻着させる際には、碍管の外直径に対する焼成されてセラミックヒータとなるグリーンシートの厚さの比率は0.04~0.20とすることが好ましい。この比が0.04未満であると耐久性が十分でなくなることがあり、0.20を超えると巻着させにくく作業性が低下することがある。更に、この丸棒型セラミックヒータにおいて、セラミック基体はその端部が、碍管の端部から0.2mm以上(より好ましくは0.5~2mm)碍管の外部中央寄りに巻着されていることが好ましい。これにより、丸棒型セラミックヒータを固体電解質体内に挿入する際に、セラミック基体が固体電解質体の内壁面との接触により欠けることを防止することができる。

【0029】第10発明の酸素センサは、上記のような発熱抵抗体を備えることを特徴とする。この発熱抵抗体は、例えば、そのセラミックヒータが、有底円筒型の固体電解質体を検出素子とするものである場合は、通常、前記の丸棒型セラミックヒータ又は平板型セラミックヒータを使用し、検出素子である固体電解質体の内部に配設される。また、そのセラミックヒータを厚膜型酸素センサ素子を検出素子として備える酸素センサに使用する場合は、通常、固体電解質体を備える基板内に埋設される。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、実施例によって本発明を詳しく説明する。第1発明のセラミックヒータとして、種々の形状のものを作成することができるが、ここでは例として丸棒型セラミックヒータの構造及び製造方法、並びに平板型セラミックヒータの製造方法について説明する。

【0031】[1]丸棒型セラミックヒータの構造
図4は、丸棒型セラミックヒータを分解し、展開した状態を示す斜視図である。このセラミックヒータ1は、セラミック基体1a、1b、これらのセラミック基体の間に配設される発熱抵抗体2、並びにセラミック基体1

9

a、1bが一体に巻着されている碍管3を備える。発熱抵抗体2は、その先端の発熱部21、後端の陽極側端部22a及び陰極側端部22b、並びに発熱部21と両端部22a、22bとを接続するリード部23a、23bにより構成されている。

【0032】また、セラミック基体1aの所定の位置には、スルーホールの壁面に導電皮膜が形成されてなる導通部が設けられ、セラミック基板1aの外表面の、これら導通部に対応する位置には陽極側端子部24a及び陰極側端子部24bが形成されている。そして、陽極側端部22aと陽極側端子部24a、及び陰極側端部22bと陰極側端子部24bとは、それぞれ導通部によって電氣的に接続されている。碍管3はアルミナを主成分とする、セラミック基体1a、発熱抵抗体2、及びセラミック基体1bは、この碍管3に一体に巻着され、接合されている。

【0033】図1は、第2発明に対応するセラミックヒータの発熱抵抗体2を示す斜視図である。このヒータでは、リード部23a、23bのそれぞれに、ほぼリード部と同じ長さのスリット26が3本設けられている。尚、レニウムの含有量によってはセラミック基体1a、1bの密着性が低下することもある。そのような場合は、セラミック基体1a、1bと共生地であるアルミナを併用し、且つこの図1のように複数本のスリット26を設けることによって、密着性の低下を抑えることができる。

【0034】〔2〕丸棒型セラミックヒータの製造方法
(1) グリーンシートの作製

93.5部のアルミナ粉末(純度;99.9%、平均粒径;1.5 μ m)、5部のシリカ粉末(純度;99.9%、平均粒径;2.0 μ m)、1部のマグネシア粉末(純度;99.9%、平均粒径;2.0 μ m)及び1.5部のカルシア粉末(純度;99.9%、平均粒径;2.0 μ m)を、ボールミルによって40時間湿式混合した後、脱水し、乾燥した。

【0035】その後、得られた混合粉末に、8部のポリビニルブチラール、4部のジブチルフタレート及び70部のメチルエチルケトンとトルエンとの混合溶剤を配合し、ボールミルによって混合し、スラリー状の混合物を調製した。次いで、これを減圧脱泡し、ドクターブレード法によってセラミック基体1aを構成することとなる厚さ0.3mmのグリーンシート(a)を作製した。また、同様にセラミック基板1bを構成することとなる厚さ0.2mmのグリーンシート(b)を作製した。

【0036】(2) 発熱抵抗体パターン及び配線パターンの印刷

タングステン粉末と、有機バインダであるエチルセルロース及びブチルカルビトールとを用いて調製したタングステンペーストを、厚膜印刷法によって、グリーンシート(a)の一表面に印刷し、厚さ25 μ mの発熱抵抗体

(6)

10

パターンを形成した。また、この発熱抵抗体パターンが形成されたグリーンシート(a)に設けられた2個のスルーホールの内壁面に、タングステンペーストを塗布し、導電皮膜とし、導通部を形成した。更に、グリーンシート(a)の他表面の、導通部に対応する位置に、タングステンペーストを、厚膜印刷法によって印刷し、陽極及び陰極端子部となる配線パターンを形成した。

【0037】(3) 未焼成体の作製

グリーンシート(a)の発熱抵抗体パターンが形成された面に、グリーンシート(b)の一表面を重ね合わせ、これらを圧着装置によって加熱し、加圧して圧着した。その後、グリーンシート(b)の他表面にアルミナにポリビニルブチラールとブチルカルビトールとを配合して調製したペーストを塗布し、この塗布面を内側として碍管に巻き付け、その外周を押圧して丸棒型セラミックヒータとなる未焼成体を作製した。

【0038】(5) 焼成

(4)において作製された未焼成体を250℃に加熱して脱脂し、次いで、水素炉を用いて1550℃で90分間保持して焼成した。このようにして、セラミック基体1a、1b、発熱抵抗体2、陽極側及び陰極側端子部24a、24b、並びに碍管3を一体に接合した。その後、陽極側及び陰極側端子部24a、24bに、それぞれニッケルメッキを施し、リード線引き出し用端子25a、25bをロー材によって接合して丸棒型セラミックヒータを得た。

【0039】〔3〕平板型セラミックヒータの製造方法
(1) グリーンシートの作製

〔2〕の(1)と同様にして得た混合粉末に、10部のポリビニルブチラール、6部のジブチルフタレート及び70部のメチルエチルケトンとトルエンとの混合溶剤を配合し、ボールミルによって混合し、スラリー状の混合物を調製した。次いで、これを減圧脱泡し、ドクターブレード法によってセラミック基体を構成することとなる厚さ0.4mmのグリーンシートを作製し、このシートから2枚のセラミック基体を構成することとなるグリーンシートを切り出した。

【0040】(2) 白金及びアルミナからなるペーストの調製

白金粉末95部と、アルミナ粉末(純度;99.9%、平均粒径;0.4 μ m)5部とを、アルミナ製の球石とボットを用いて、アセトン溶剤中において24~40時間混合した。その後、有機バインダであるエチルセルロース及びブチルカルビトールを添加し、更に、5時間混合した。次いで、脱泡し、アセトンを揮発させて白金及びアルミナからなるペーストを得た。

【0041】(3) 発熱抵抗体パターン及び配線パターンの印刷

このペーストを厚膜印刷法によって、〔3〕の(1)で得られた一方のグリーンシートの一表面に、図1に示す

(7)

11

ようなパターンを有するように印刷し、厚さ $25\mu\text{m}$ の発熱抵抗体パターンを形成した。また、このグリーンシートに設けられた2個のスルーホールの内壁面に、このペーストを塗布し、導電皮膜とし、導通部を形成した。更に、このグリーンシートの他表面の、導通部に対応する位置に、このペーストを、厚膜印刷法によって印刷し、陽極及び陰極端子部となる配線パターンを形成した。

【0042】(4) 未焼成体の作製及び焼成
グリーンシートの発熱抵抗体パターンが形成された面に、他方のグリーンシートの一表面を重ね合わせ、これらを圧着装置によって加熱し、加圧して圧着し、平板型セラミックヒータとなる未焼成体を作製した。その後、この未焼成体を 250°C に加熱して脱脂し、次いで、大気中にて 1500°C で2時間保持して焼成した。次いで、陽極側及び陰極側端子部に、それぞれニッケルメッキを施し、リード線引き出し用端子をロー材によって接合して平板型セラミックヒータを得た。

【0043】[4] 発熱部の電気抵抗の比率及び発熱抵抗体の組成の評価

以下、発熱部の電気抵抗の比率と飽和温度、耐久性との相関、及び[2]、(2)の発熱抵抗体を形成するためのペーストの組成とセラミック基体の密着性等との相関を検討した。評価方法及び結果は下記のとおりである。

【0044】(1) 発熱部の電気抵抗の比率の評価
発熱抵抗体の発熱部の長さを 10mm とし、発熱部の線幅($0.15\sim 0.65\text{mm}$)と発熱部の本数($4\sim 12$ 本)とを変化させ、組み合わせて、その電気抵抗が $6\pm 0.5\Omega$ の範囲となるようにして、発熱部の電気抵抗が*

12

* $50\sim 97\%$ の寄与となるように調整された丸棒型セラミックヒータを[2]と同様にして作製した。発熱抵抗体を形成するためのペーストとしては、 88 重量%のタングステンと 12 重量%のアルミナとからなるもの、並びに 65 重量%のタングステン、 10 重量%のアルミナ及び 25 重量%のレニウムからなるものを使用した。

【0045】また、この電気抵抗の比率は以下のようにして配分したものである。ペーストをアルミナからなる基板に印刷し、焼成した後、このパターン全体の電気抵抗をミリオームハイテスター(ヒオキ社製、形式「ミリオームハイテスター 3227」)により測定する。これにより得られた抵抗値から、パターンの断面積及び表面積を用いて単位体積あたりの抵抗値に換算する。この単位体積あたりの抵抗値を用いて、発熱部及びリード部となるペーストを印刷する面積及び厚さを決定し、所定の電気抵抗の比率となるパターンを形成する。

【0046】このようにして得られた丸棒型セラミックヒータに 14V の電圧を印加し、表面温度をサーモトレーサによって測定した。結果を表1に示す。表1において、飽和温度は、 500°C 以上であるものを○、それ以下である場合は×とする。また、耐久性は、 1000°C に設定された焼成炉に丸棒型セラミックヒータを収容し、 17V の電圧を印加して、 200 時間経過後に発熱抵抗体が断線しておらず、抵抗上昇率が 30% 以下であるものを○、抵抗上昇率が 30% を越えた場合は×とする。

【0047】

【表1】

表1

実験例	発熱部抵抗の比率(%)	飽和温度	耐久性	総合評価
1	50	×	○	×
2	53	△	○	△
3	63	○		○
4	80			
5	90			
6	97	○	×	×

【0048】表1の結果によれば、発熱部の電気抵抗は、発熱抵抗体全体の電気抵抗に対して $55\sim 95\%$ の寄与であり、第1発明に対応する丸棒型セラミックヒータでは、実験例2のヒータがやや性能が低いものの、実験例3～5のヒータでは、飽和温度は 500°C を越え、且つ耐久性にも優れていることが分かる。一方、発熱部の電気抵抗の比率の低い実験例1の丸棒型セラミックヒータでは、温度が 500°C に達せず、また、この比率が高い実験例6の丸棒型セラミックヒータでは、 500°C

を大きく越えて昇温してしまい、耐久性に劣るものとなっている。尚、この結果はペーストの種類によらず、同様の傾向であった。

【0049】(2) 発熱抵抗体の組成の評価

タングステン粉末(純度; 99.9% 、平均粒径; $1.2\mu\text{m}$)、アルミナ粉末(純度; 99.9% 、平均粒径; $1.5\mu\text{m}$)及びレニウム粉末(純度; 99.9% 、平均粒径; $3.5\mu\text{m}$)を、表2に示すペースト組成となるように、その所定量を秤量し、アセトンを加

(8)

13

え、アルミナボット及びボールを用いて混合した。その後、アセトンを蒸発させ、除去し、有機バインダであるエチルセルロースとブチルカルビトールとを添加して24時間混合し、所定の粘度を有するペーストを調製した。

【0050】密着性はヘリウムガスのリーク量を測定して評価した。リード線引き出し用端子が接合されていないヒータをリード部において幅方向にカットし、導通部とカットされた面との間におけるヘリウムガスのリーク*

表2

実験例	ペースト組成			密着性	耐久性
	Al ₂ O ₃ (wt%)	Re (wt%)	W (wt%)		
7	0	—	100	×	○
8	1		99		
9		5	94		
10	2	—	98		
11	3	—	97	○	○
12	5		95		
13		40	55		
14	8	32	60		
15	11	25	64		
16	30	—	70		
17		5	65		
18	35	—	65		×

【0052】表2の結果によれば、第7及び8発明に対応する実験例11～17では、密着性、耐久性ともに優れたヒータが得られていることが分かる。一方、アルミナもレニウムも含まれていない実験例7のヒータでは、密着性に劣っており、また、アルミナ及びレニウムのうちの少なくとも一方を含んでいても、それらが第7及び8発明の下限值未満である実験例8～10のヒータでも、同様に密着性に劣っている。更に、第7発明の上限値以上のアルミナを含む実験例18のヒータでは、密着性は十分に向上するものの、耐久性が低下していることが分かる。

【0053】(3)発熱抵抗体のリード部のパターン形状の評価

発熱抵抗体の発熱部の長さを10mmとし、発熱部の線幅(0.15～0.65mm)を変化させ、その電気抵抗が $6 \pm 0.5 \Omega$ の範囲となるようにして、リード部のパ

14

*量を測定した。リーク量が 10^{-7} トル以上のヒータを○とし、 10^{-7} トル以下の場合を×とする。また、耐久性の評価は800℃の雰囲気においてヒータに16Vの電圧を印加し、通電開始前と24時間経過後の発熱抵抗体の抵抗変化が30%以内であるヒータを○とし、30%を超える場合を×とする。

【0051】

【表2】

ターン形状を変化させて、電気抵抗の比率が調整されたセラミックヒータを作製した。発熱抵抗体を形成するためのペーストの組成としては、表2に示す実験例14及び15のものを使用した。尚、電気抵抗は上記[4]の(1)と同様にして配分した。

【0054】得られたセラミックヒータに14Vの電圧を印加し、表面温度をサーモトレーサによって測定した。結果を表3に示す。表3において、飽和温度は、500℃以上であるものを○、それ以下である場合は×とする。また、リード部パターンは、S₀が図2に示すようなスリットを設けていないリード部、S₁が図1に示すようなスリットを設け、2本に細線化したリード部、S₂が図3に示すような4本に細線化したリード部である。

【0055】

【表3】

(9)

15

16

表3

実験例	リード部 パターン形状	ペースト 組成	発熱部 抵抗の比率(%)	飽和温度
19	S ₀	実験例15	91	○
20		実験例14		
21	S ₁	実験例15	85	×
22	S ₂		48	

【0056】表3の結果によれば、第1～3発明に対応する実験例19～21では、飽和温度が高く優れた性能のヒータが得られていることが分かる。一方、発熱部の抵抗比率が第1発明の下限値である55%未満となった実験例22のヒータでは飽和温度が500℃未満であった。

【0057】(4) 発熱部及びリード部の組成が異なる発熱抵抗体の昇温速度評価

上記【2】の(2)と同様にしてペーストを調製し、こ

*これらのペーストを用いて表4に示すような発熱部及びリード部の組成が異なる発熱抵抗体を形成した。これらの発熱抵抗体に14Vの電圧を印加し、サーモレーサによってヒータの表面温度を測定した。電圧を印加してから10秒以内に800℃に達したものは○、10秒以内には800℃に達することができなかったものは×を表4に併記する。

【0058】

【表4】

表4

実験例	発熱部		リード部					昇温特性
	パターン長さ (mm)	ペースト組成	パターン形状	ペースト組成				
				W (wt%)	Mo (wt%)	Re (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	
23	4	実験例15	S ₀	50	50	—	—	○
24			S ₁	80	20			○
25				90	10			○
26	5	実験例14	S ₀	80	10	—	10	○
27				90	5		5	○
28	4	実験例15		80	—	15	5	×
29				80	10	10	5	×

【0059】表4の結果によると、実験例23～27では電圧を印加してから10秒以内に800℃に達した。また、実験例28及び29では10秒以内には800℃に達することができなかった。即ち、第1～9発明に対応する実験例23～27では、速やかにヒータの表面温度が上昇するのに対して、第7発明の範囲外である実験例28及び29では、14Vの電圧では、印加直後から10秒以内で温度800℃に達することはできないことが分かる。

【0060】【5】レニウムの粒径を変化させた場合の

発熱抵抗体の抵抗値のばらつき評価

【4】の(2)で調整した表2に示す実験例15と同様な粉末、粒径(但し、レニウムの粒径は2μm、3.5μm及び5.5μmの3種を使用した。)及び配合割合によりペーストを調製した。このペーストにより、長さ4mm×線幅0.026mm×厚さ25μm(±2μm)の発熱部をアルミナからなる基板に印刷し、その後、これらを焼成し、各々30個、合計90個の発熱部のみからなる試験片を作製した。これらの試験片の各抵抗値を上記と同様にしてミリオームハイテスターにより

(10)

17

測定し、この測定値から各々3種のセラミックヒータについて標準偏差 σ を算出し、その σ の3倍である 3σ により抵抗値のばらつきを評価した。この 3σ の値が大き*

18

*いほど、ばらつきは大きいこととなる。この結果は以下のようにになった。

【0061】

レニウムの粒径	2 μ m	3. 5 μ m	5. 5 μ m
3 σ	0. 38	0. 55	0. 89

即ち、レニウムの粒径が大きいほど、抵抗値のばらつきも大きいことが分かる。

【0062】【6】丸棒型セラミックヒータを作製する際のグリーンシートの厚さの評価

【2】の(1)と同様にし、ドクターブレード法により厚さの異なるグリーンシートを作製した。これらのグリーンシートの各々に【2】の(2)で作製したものと同一組成のペーストを使用して、厚膜印刷法により発熱部の長さが20mmであり、その抵抗値が $6 \pm 0. 5 \Omega$ となるように発熱抵抗体を印刷した。次いでグリーンシートを押圧して密着させ、焼成してセラミックヒータとなる10種の異なる厚さを有する未焼成を得た。これらの未焼成体を外直径の異なる2種類(外直径2000 μ m及び外直径2500 μ m)の碲管に巻着させた後、

【2】の(5)と同様にして焼成し、19種の丸棒型セ※

※ラミックヒータを得た。

10 【0063】これらの丸棒型セラミックヒータについて、各々室温にて25. 5Vの電圧を印加して発熱抵抗体の耐久性を評価した。更に、亀裂及びひび等を染色することができる赤色の着色料により、各丸棒型セラミックヒータを着色し、巻着による亀裂等の有無を評価した。この結果を表5に示す。但し、この表の耐久性の欄における×は50時間以内に発熱抵抗体が断線したことを表し、○は50時間以上の印加によっても変化しなかったことを表す。また、亀裂等の発生の際における○は着色しなかったことを表し、×は亀裂が認められたことを表す。

【0064】

【表5】

表5

		シート厚み (μ m)	比率	耐久性	亀裂の有無
実 験 例	30	50	0.020	×	○
	31		0.025		
	32	100	0.040	○	
	33		0.050		
	34	150	0.060		
	35		0.075		
	36	200	0.080		
	37		0.100		
	38	250	0.100		
	39		0.125		
	40	300	0.120		
	41		0.150		
	42	350	0.140		
	43		0.175		
	44	400	0.160		
	45		0.200		
	46	450	0.200		
	47		0.250		
	48	500	0.220		×
					×

この結果によると、グリーンシートの厚さに対する碲管の外直径の比率が0. 04~0. 20であれば、十分な耐久性を有し且つ亀裂等を発生することない丸棒型セラミックヒータを得ることができることが分かる。

【0065】尚、本発明においては、上記の具体的な実施例に示すものに限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。即

ち、本実施例に示したペーストの組成等はこれに限られるものではなく、この他、例えば、ジルコニア等の成分を含有させることもできる。また、丸棒型セラミックヒータを作成する際に使用する碲管は、管状だけでなく、中実体であってもよい。

【0066】

【発明の効果】第1発明によれば、発熱抵抗体の発熱部

(11)

19

の電気抵抗の比率を特定することにより、昇温速度が大きく、且つ耐久性に優れたセラミックヒータを得ることができる。また、特に、第7及び8発明のように、特定の組成を有する抵抗発熱体とすることによって、この発熱抵抗体を挟持するセラミック基体の密着性を向上させることができる等、より優れたセラミックヒータとすることができる。更に、第10発明によれば、第1発明のセラミックヒータを用いることにより、優れた性能の酸素センサを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】リード部にスリットが設けられた発熱抵抗体の斜視図である。

【図2】リード部にスリットが設けられていない発熱抵抗体の斜視図である。

【図3】リード部に複数のスリットが設けられた発熱抵抗体の斜視図である。

【図4】本発明の方法によって製造されるセラミックヒータの一例を分解し、展開して示す斜視図である。

【図5】有底円筒状固体電解質体の内部に丸棒型セラミ

20

ックヒータが配設された酸素センサ素子を模式的に示す断面図である。

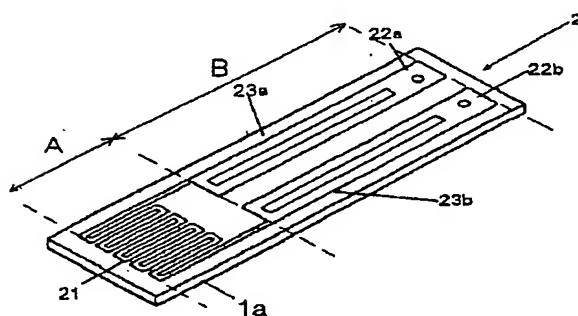
【図6】図5の酸素センサ素子が組み付けられた酸素センサを模式的に示す一部断面図である。

【図7】一体型セラミックヒータを備える厚膜型酸素センサ素子が組み付けられた酸素センサを模式的に示す一部断面図である。

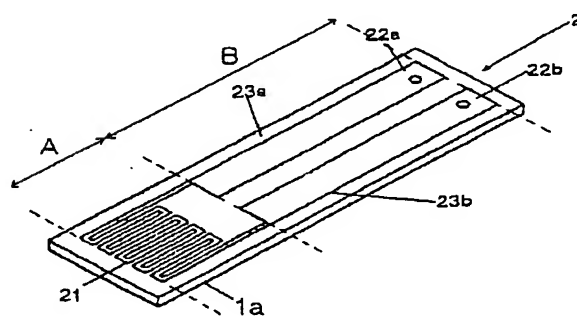
【符号の説明】

1；セラミックヒータ、1a、1b；グリーンシート、
2；発熱抵抗体、21；発熱部、22a、22b；陽極及び陰極側端末部、23a、23b；リード部、24a、24b；陽極及び陰極側端子部、25a、25b；陽極及び陰極側リード線引き出し用端子、25c；リード線、26；リード部に設けられたスリット、3；碍管、4；有底円筒状酸素センサ素子、41；固体電解質体、42a；基準電極、42b；検出電極、43；保護層、5a、5b；プロテクタ、6；厚膜型酸素センサ素子。

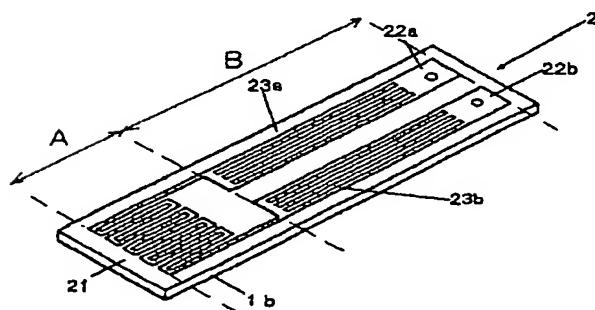
【図1】



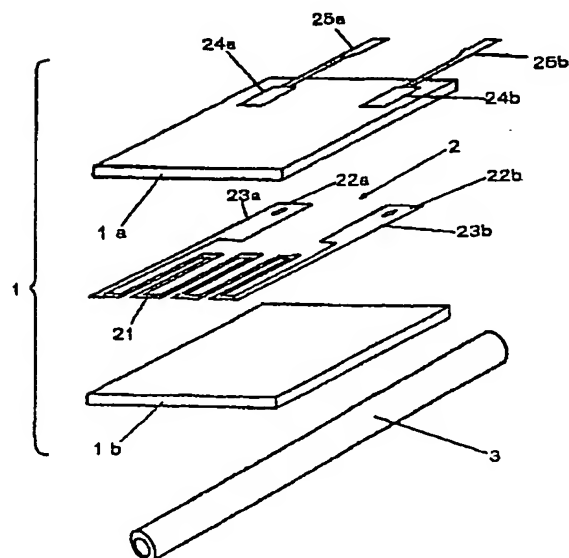
【図2】



【図3】

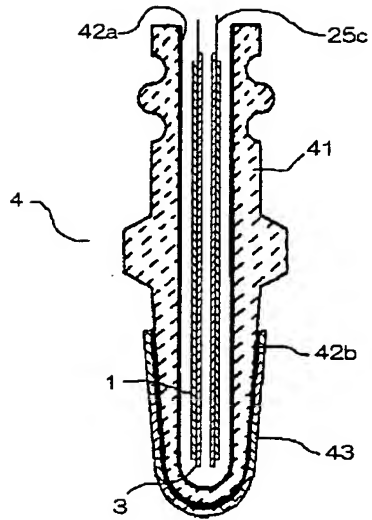


【図4】

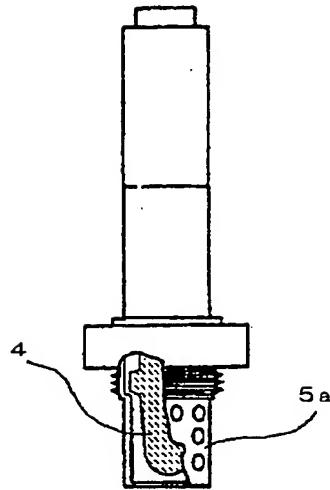


(12)

【図5】



【図6】



【図7】

